

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 31 643.0

**Anmeldetag:** 12. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,  
40589 Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Fluorhaltige Copolymere, deren Herstellung und  
Verwendung

**IPC:** C 08 F, C 14 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 17. März 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Stanschus".

**Stanschus**

Henkel KGaA  
H05594

12. Juli 2002  
DE FI/KN

5

### **Fluorhaltige Copolymer, deren Herstellung und Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft fluorhaltige Copolymer, Zusammensetzungen, die  
10 derartige Copolymeren enthalten, Verfahren zur Herstellung derartiger Copolymerer sowie  
die Verwendung solcher Copolymeren und Zusammensetzungen zur  
Oberflächenbehandlung insbesondere zur Behandlung von Textilien.

Fluorhaltige Polymere zeichnen sich durch ihre öl- und wasserabweisenden Eigenschaften,  
15 ihre hohe thermische Belastbarkeit und ihre Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen  
aus. So werden Oberflächen häufig mit fluorhaltigen Polymeren überzogen, wenn sie  
möglichst günstige Eigenschaften im Hinblick auf Anschmutzung zeigen sollen bzw. die  
Entfernung von Schmutz von derart beschichteten Oberflächen möglichst leicht vonstatten  
gehen soll.

20 Als problematisch gilt bis heute beim Einsatz von fluorhaltigen Polymeren zur  
Beschichtung von Oberflächen die Tatsache, dass fluorhaltige Polymere in der Regel nur  
wenig wasserlöslich sind und statt dessen in halogenierten leicht flüchtigen Lösungsmittel  
oder anderen organischen Lösungsmitteln gelöst und aus solchen aufgetragen werden  
müssen. Der Einsatz solcher Lösungsmittel ist aber bei der Verarbeitung aus  
25 ökonomischen und ökologischen Gründen nicht erwünscht.

Auch aus gesundheitlichen Gründen ist der Einsatz solcher Lösungsmittel nicht erwünscht.  
Enthalten die Lösungsmittel halogenierte leicht flüchtige Substanzen, können sie durch  
30 Einatmen in die Lunge gelangen und diese schädigen. Außerdem ist bekannt, dass auch  
der direkte Hautkontakt mit organischen Lösungsmitteln oder Textilien, die mit  
organischen Lösungsmitteln enthaltenden Beschichtungsmitteln behandelt wurden, zu  
Hautreizzungen und Allergien führen kann. Insbesondere wenn Textilien mit derartigen  
Beschichtungsmitteln behandelt werden, die für Wohnungseinrichtungen und

Bekleidungen verwendet werden, kann der Einsatz von organischen Lösungsmitteln zur Imprägnierung gesundheitsschädigende Folgen haben.

Zwar wurden auch bereits wässrige Lösungen vorgeschlagen, die fluorhaltige Polymere 5 enthalten, jedoch wirkt sich bei diesen Lösungen nachteilig aus, dass entsprechende Emulsionen oft nur unter Einsatz großer Mengen niedermolekularer Emulgatoren in stabiler Form zugänglich sind. Derartige Polymerlösungen werden beispielsweise in „Grundlagen der Textilveredelung, Handbuch der Technologie, Verfahren und Maschinen“ von M. Peter und H.K. Rouette, 13. überarbeitete Auflage; Deutscher Fachverlag, 10 Frankfurt 1989 (siehe Kapitel 5 und Kapitel 7.3.2) beschrieben. Werden solche Emulsionen jedoch zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt, so sind die erhältlichen Filme aufgrund des hohen Emulgatoranteils in der Regel wenig beständig gegenüber Wasser und zeigen eine vergleichsweise hohe Anschmutzneigung.

15 Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung wässriger Emulsionen von Fluorpolymeren wird beispielsweise in der WO 97/11218 beschrieben. Die Druckschrift nennt Verbindungen, die sich durch Umsetzung eines aus Styrol und Maleinsäureanhydrid erhältlichen Copolymeren mit Fluoralkoholen unter Ringöffnung und partieller Veresterung des Maleinsäureanhydrids erhalten lassen. Die beschriebenen Polymeren lassen sich zwar als 20 wässrige Emulsionen formulieren, weisen jedoch einen unbefriedigenden Gehalt an Fluor auf. Darüber hinaus unterliegt die Variationsmöglichkeit im Hinblick auf das Verhältnis von fluorhaltigen Substituenten zu Carboxylgruppen bei den offenbarten Polymeren einer Beschränkung dahingehend, dass ein über 1:1 hinausgehendes Verhältnis nicht zu erreichen ist. Die in der WO 97/11218 beschriebenen Polymeren sind daher für die 25 Erzeugung anspruchsvoller Beschichtungen in der Regel ungeeignet.

Fluorhaltige Polymere, die in Wasser sowie anderen polaren und auch in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich sind und gute filmbildende Eigenschaften aufweisen und trotzdem keinen hohen Einsatz an Emulgatoren erfordern, sind in der deutschen 30 Patentanmeldung 101 50 954.5-44 ausführlich beschrieben worden. Auf den Inhalt dieser Patentanmeldung wird ausdrücklich verwiesen, und die dort beschriebenen fluorhaltigen Copolymeren sind als Bestandteil der vorliegenden Patentanmeldung anzusehen.

Die dort beschriebenen fluorhaltigen Copolymeren zeigen eine besonders gute Haftung auf Glas und Keramikoberflächen sowie eine gute Haftung an Textilien beispielsweise an Baumwollfasern. Insbesondere bei Textilienbeschichtungen sind jedoch weitere 5 Verbesserungen der Eigenschaften dieser Beschichtungen und der Haftung dieser Beschichtungen wünschenswert.

Aufgrund der wasser-, öl- und schmutzabweisenden Eigenschaften der Fluorpolymere werden Textilien in aller Regel einer chemischen Nachbehandlung mit Fluorpolymeren 10 unterzogen, durch welche die textile Oberfläche mit bestimmten Eigenschaften, beispielsweise einer öl- und wasserabweisenden Oberflächenbeschichtung, ausgestattet wird.

Wünschenswert sind bei Behandlungen von Textilien außerdem Beschichtungen, die 15 flammhemmende oder biozide Eigenschaften aufweisen, sich besonders atmungsaktiv oder rutschhemmend auswirken oder Knitterarmut bewirken.

Als problematisch erweist sich bei der chemischen Nachbehandlung textiler Oberflächen häufig die Tatsache, dass Textilien bei der Reinigung wiederholt Waschbedingungen bei 20 hohen Temperaturen, hoher Alkalität, hoher mechanischer Belastung und hohem Chemikalieneinsatz ausgesetzt sind, oft in einem stärkeren Maß als es für die Reinigung erforderlich wäre. Daher haben die Beschichtungen in der Regel nicht lange Bestand, sondern müssen häufig wieder neu auf die Textilien aufgebracht werden.

25 Als ebenfalls nachteilhaft gilt die Eigenschaft vieler Imprägnierungsmittel insbesondere für Oberflächen von Textilien, dass der Wirkstoff nach einer Beschichtung von Textilien in das Gewebe einzieht, und deshalb als Schmutz-Wasser und Öl-abweisende Schicht auf der Gewebeoberfläche nicht lange erhalten bleibt.

30 Um die wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften eines derart behandelten Gewebes wieder herzustellen, wurde bei Geweben, bei denen die durch eine solche Beschichtung erhaltenen Eigenschaften erwünscht sind, in der Regel in bestimmten zeitlichen Abständen

eine Erneuerung der Beschichtung durchgeführt. Dabei wurden jedoch häufig Verbindungen eingesetzt, die insgesamt als umweltschädlich gelten, so dass mit jeder Erneuerung der Beschichtung ökologische Nachteile in Kauf genommen wurden.

5 Es bestand daher ein Bedürfnis nach Zusammensetzungen, die Fluorpolymere enthalten, welche einen hohen Anteil an Fluor aufweisen und in polaren Lösemitteln, in wässrigen polaren Lösemitteln oder in Wasser löslich oder zumindest emulgierbar sind.

Weiterhin bestand ein Bedürfnis nach wässrigen Zusammensetzungen oder Dispersionen  
10 enthaltend hochfluorierte Copolymeren, bei denen gesundheitsschädliche und umweltschädliche Einflüsse durch das Lösungsmittel im wesentlichen ausgeschlossen werden können.

Weiterhin bestand ein Bedürfnis nach Fluorcopolymeren, die in Wasser oder wässrigen  
15 polaren Lösungsmitteln oder in polaren organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Es bestand weiterhin ein Bedürfnis nach einem Beschichtungsmittel für Oberflächen insbesondere für Oberflächen von Textilien, das nach einer Beschichtung von Textilien möglichst nicht in das beschichtete Gewebe einzieht, sondern als schmutz-, wasser- und  
20 ölabweisende Schicht auf der Gewebeoberfläche möglichst lange erhalten bleibt.

Darüber hinaus bestand auch ein Bedürfnis nach einem Beschichtungsmittel für Oberflächen insbesondere für Oberflächen von Textilien, das möglichst keine umweltbelastenden Eigenschaften und gesundheitsschädlichen Eigenschaften aufweist, so  
25 dass es auch reversibel aufgetragen werden kann, ohne sich nachteilig auf Umwelt oder Gesundheit auszuwirken.

Weiterhin bestand ein Bedürfnis nach einem Beschichtungsmittel, mit dem die Schmutzentfernung auf Oberflächen, insbesondere auf Textilien, erleichtert wird und das  
30 sich durch ausgezeichnete schmutzabweisende Eigenschaften auszeichnet.

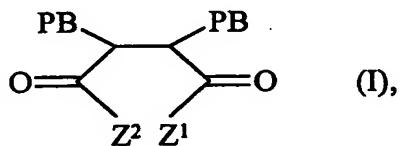
Darüber hinaus bestand ein Bedürfnis nach einem Verfahren, mit dem sich derartige Beschichtungsmittel herstellen lassen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmittel zur 5 Verfügung zu stellen, welche eine oder mehrere der oben genannten Bedürfnisse erfüllen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung lag darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem sich derartige Beschichtungsmittel herstellen lassen.

Es wurde nun gefunden, dass Zusammensetzungen, wie sie im Rahmen des nachfolgenden 10 Textes beschrieben sind, einen einfachen und ungefährlichen Auftrag von fluorhaltigen Verbindungen gewährleisten und zu Oberflächenbeschichtungen führen, die besonders gute wasser- und schmutzabweisende Eigenschaften zeigen. Weiterhin wurde gefunden, dass Fluorcopolymere, die eine Stickstoffverbindung ausweisen, wie sie im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben werden, sich zur Imprägnierung von Textilien, eignen 15 und zu Imprägnierungen mit ausgezeichneten Eigenschaften führen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Zusammensetzung enthaltend mindestens ein fluorhaltiges Copolymeres mit mindestens einem Strukturelement der allgemeinen Formel I

20



worin PB für ein Polymerrückgrat mit durchgehenden kovalenten C-C-Bindungen, 25 mindestens  $Z^1$  oder mindestens  $Z^2$  für  $X\text{-R}^N$  steht, wobei X für O, S oder  $\text{NR}'$ ,  $\text{R}'$  für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen,  $\text{R}^N$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe oder einen Cycloalkylrest mit 5 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe, steht und der verbleibende Rest  $Z^1$  oder  $Z^2$  für  $X'\text{-R}''$  steht, wobei  $X'$  für O, S oder NH und  $\text{R}''$  für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder 30 verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen

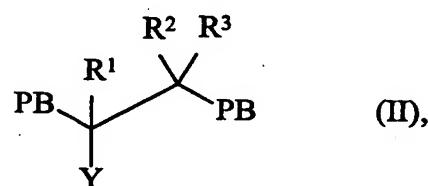
gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für NR stehen oder worin

5 beide Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für  $N\cdot R^N$  stehen, oder enthaltend mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I, worin die Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander mit  $OM^+$  oder  $ON^+R_4$  stehen, wobei M für Li, Na oder K und R für H oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Rest der allgemeinen Formel  $-(CH_2\text{-}CHR'\text{-}O\text{-})_mL$ , worin m für eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20 und L für H,  $CH_2\text{-}CR'$ ,

10  $NR'_2$  oder  $CH_2\text{-}CR'\text{-}N^+R'_3$  steht oder R für einen Aminozucker steht, oder einer der Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  für  $OM^+$  oder  $ON^+R_4$  und der verbleibende Rest  $Z^1$  oder  $Z^2$  für  $X'\text{-}R''$  steht, wobei X für O oder NH und  $R''$  für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für NR stehen, oder beide Strukturelemente,

15

20 und ein Strukturelement der allgemeinen Formel II



worin die Reste  $R^1$  bis  $R^3$  für H oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Y für R oder einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Cycloalkylrest oder Arylrest mit 6-24 C-Atomen, einen Rest der allgemeinen Formel  $C(O)OR$ , einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkarylrest mit 7 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten

Alkoxyalkarylrest steht, oder zwei oder mehr gleiche oder unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel II und wobei, wenn kein Strukturelement der allgemeinen Formel I einen Fluorsubstituenten aufweist, mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II einen Fluorsubstituenten aufweist, Wasser und mindestens einen

5 wassermischbaren Alkohol.

Unter einem "Copolymeren" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Polymeres verstanden, das aus mindestens zwei unterschiedlichen Monomeren aufgebaut ist. Ein erfindungsgemäßes Copolymeres kann dabei beispielsweise aus bis zu etwa 10

10 unterschiedlichen Monomeren aufgebaut sein. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein erfindungsgemäßes Copolymeres aus zwei bis etwa fünf, insbesondere aus zwei, drei oder vier unterschiedlichen Monomeren aufgebaut.

15 Der Begriff "Polymerrückgrat" (PB) umfasst dabei im Rahmen des vorliegenden Textes auch diejenigen Fälle, in denen ein Strukturelement der allgemeinen Formel I am Kettenende sitzt. In Abhängigkeit vom Start und Abbruch der radikalischen Polymerisation steht in solchen Fällen eine der Variablen "PB" für die am Kettenende befindliche, durch den Starter oder das Quenchmittel oder eine sonstige Abbruchreaktion hervorgerufene

20 Struktureinheit.

Ein in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorliegendes Copolymeres weist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Molekulargewicht von etwa 3000 bis etwa 1.000.000 auf. Grundsätzlich kann eine erfindungsgemäße Zusammensetzung auch

25 Copolymeren mit einem oberhalb des oberen Grenzwerts oder unterhalb des unteren Grenzwerts liegenden Molekulargewicht enthalten. Beim Unterschreiten eines Molekulargewichts von etwa 3000 verschlechtern sich jedoch oft die filmbildenden Eigenschaften eines der Copolymeren, bei einem oberhalb von 1.000.000 liegenden Molekulargewicht ist die zum Lösen des Copolymeren erforderliche Zeitspanne

30 gegebenenfalls für bestimmte Anwendungen zu lang.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist ein in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorliegendes Copolymeres ein Molekulargewicht von etwa 4000 bis etwa 500.000, beispielsweise etwa 5000 bis etwa 200.000 oder etwa 6000 bis etwa 100.000 auf. Besonders geeignete Bereiche für das  
5 Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Copolymeren sind beispielsweise etwa 5000 bis etwa 80.000 oder etwa 10.000 bis etwa 25.000.

Unter dem Begriff "Molekulargewicht" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Wert für das Gewichtsmittel des Molekulargewichts, wie es üblicherweise mit der  
10 Variablen  $M_w$  abgekürzt wird, verstanden, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist. Die im Rahmen des vorliegenden Textes angegebenen Werte beziehen sich dabei, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, auf durch GPC-Messungen bestimmte Werte. Die angegebenen Werte stellen, wie nach dem Stand der Technik allgemein üblich, Relativwerte zu engverteilten Eichproben dar. Die Messungen wurden  
15 dabei, sofern im Hinblick auf die zur Polymerisation eingesetzten Monomeren möglich, an den polymeren Vorprodukten der Copolymeren durchgeführt, welche an Stelle der Comonomerbausteine (I) noch nicht verseifte Maleinsäureanhydrideinheiten enthalten. Diese Vorprodukte sind je nach dem Anteil der  $R_F$ -substituierten Comonomere beispielsweise in einem fluorierten Lösemittel wie Freon 113 oder in THF löslich,  
20 Polymere mit einem hohen Anteil an fluorsubstituierten Resten im Polymeren (>50 Gew.-% Reste mit F im Rest) wurden in Freon 113,  $F_3C-CF_2Cl$ , Polymere mit einem niedrigeren Anteil an fluorsubstituierten Resten im Polymeren (<43 Gew.-% Reste mit F im Rest) wurden in THF vermessen. Copolymeren mit einer dazwischen liegenden Zusammensetzung können beispielsweise bei erhöhter Temperatur in THF vermessen  
25 werden.

Als Vergleichsstandard wurden entweder eng verteilte Polystyrol- oder eng verteilte Polyisoprenproben (für freonhaltige Lösungsmittel), eingesetzt, wie man sie durch lebende anionische Polymerisation erhalten kann.

30

Für die GPC-Messungen in THF wurde ein Aufbau mit einer programmierbaren Waters 590 HPLC-Pumpe, einer Anordnung von vier Waters  $\mu$ -Styragel Säulen ( $10^6$ ,  $10^4$ ,  $10^3$ , 500

Å) und einem Waters 410 Brechungsindexdetektor (RI) eingesetzt. Der Fluß betrug 1,5 mL/min. Als Kalibrierung wurden engverteilte Polystyrolstandards (PSS) verwendet.

Für die GPC-Messungen in Freon wurde ein Aufbau mit einer programmierbaren Waters 5 510 HPLC-Pumpe, einer Anordnung von PSS-SDV-XL Säulen (Polymer Standard Services Mainz, 2x 8x300mm, 1x 8x50mm, Partikelgröße 5µm), einem Polymer Laboratories PL-ELS-1000 Detektor und einem Waters 486 UV(254nm)-Detektor. Der Fluss betrug 1,0 mL/min. Als Kalibrierung wurden engverteilte Polyisoprenstandards (PSS) verwendet.

10

Die Polydispersität eines in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorliegenden Copolymeren beträgt beispielsweise weniger als etwa 10, insbesondere weniger als etwa 7. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Polydispersität eines derartigen Copolymeren weniger als etwa 5, insbesondere weniger als 15 etwa 4.

20

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise nur eines der oben genannten Copolymeren enthalten. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch ebenso vorgesehen, dass eine erfindungsgemäße Zusammensetzung zwei oder mehr, beispielsweise drei, vier oder fünf unterschiedliche Typen der oben genannten Copolymeren enthält. Der Begriff „unterschiedliche Typen“ bezieht sich dabei auf die chemische Zusammensetzung der Copolymeren oder auf unterschiedliche Molekulargewichte, sofern die unterschiedlichen Molekulargewichte bei zwei Polymertypen mit identischer chemischer Zusammensetzung zu einer bimodalen 25 Verteilung der Molekulargewichte führen würde.

30

Neben Wasser und einem der oben genannten Copolymeren oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon enthält eine erfindungsgemäße Zusammensetzung noch mindestens einen mit Wasser mischbaren Alkohol. Vorteilhaft an solchen wässrig-alkoholischen Lösungen bzw. Dispersionen wirkt sich die leichte und für den Anwender ungefährliche Handhabung beim Auftrag auf die Beschichtung von Oberfläche, beispielsweise durch ein einfachen

Aufsprühen der Dispersion auf die zu behandelnde Oberfläche aus. Darüber hinaus ist eine besonders gleichmäßige Schichtbildung zu beobachten.

Ein bevorzugtes Lösungsmittelgemisch besteht dabei aus Wasser und mindestens einem  
5 Alkohol. Grundsätzlich lassen sich beliebige Gemische aus Wasser und einem oder mehreren verschiedenen Alkoholen einsetzen, sofern das Copolymer oder das Gemisch aus zwei oder mehr Copolymeren im Lösemittelgemisch in ausreichender Menge gelöst bzw. dispergiert werden kann.

10 Bevorzugte Alkohole weisen im Rahmen einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung eine Wasserlöslichkeit von mindestens 1g/l, vorzugsweise jedoch mindestens etwa 10 oder mindestens etwa 30 g/l auf. Geeignete Alkohole weisen 1 bis etwa 6 OH-Gruppen, insbesondere etwa 1, 2 oder 3 freie OH-Gruppen auf, die primär, sekundär oder tertiär sein können, vorzugsweise jedoch primär sind. Besonders geeignet sind lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte oder cyclische Alkohole mit 1 bis etwa 10 C-Atomen, insbesondere lineare oder verzweigte Mono-, Di- oder Triole mit 1 bis etwa 6 C-Atomen. Besonders geeignet sind im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol,  
15 Dibutylenglykol, Glyzerin oder Trimethylolpropan oder Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Alkohole. Ebenfalls geeignet sind Etheralkohole wie sie sich durch Veretherung eines der oben genannten Diole oder Triole mit einem der oben genannten Monoalkohole erhalten lassen. Besonders geeignet sind dabei die Veretherungsprodukte von Ethylenglykol mit Ethanol, Propanol oder Butanol, insbesondere  
20 Ethylenglykolmonobutylether (Butylglykol).  
25

Es hat sich darüber hinaus gezeigt, dass sich durch den Einsatz eines Gemisches aus mindestens einem Monoalkohol und mindestens einem Etheralkohol besonders gute Ergebnisse erzielen lassen. Geeignet sind hierbei insbesondere Gemische aus Ethanol, n-  
30 Propanol oder Isopropanol oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon und Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonopropylether oder

Butylenglykolmonoethylether oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, insbesondere Gemische aus Ethanol und Butylglykol.

Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Gemisch aus Monoalkoholen und 5 Polyolen oder Etheralkoholen eingesetzt wird, so beträgt das Gewichtsverhältnis von Monoalkoholen zu Polyolen oder Etheralkoholen etwa 1:100 bis etwa 100:1. Es hat sich häufig bewährt, wenn in einem solchen Gemisch die Monoalkohole im Überschuss vorliegen. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Monoalkoholen zu Polyolen oder Etheralkoholen daher etwa 15:1 :100 bis etwa 1,1:1, insbesondere etwa 7:1 bis etwa 10 1,2:1 oder etwa 4:1 bis etwa 2:1. Besonders bevorzugt ist ein Gemisch aus Ethylenglykol und Butylglykol in einem Verhältnis von etwa 1,2:1 bis etwa 5:1, beispielsweise etwa 1,2:1 bis etwa 2:1 oder etwa 2:1 bis etwa 4:1.

Insgesamt kann das Lösemittelgemisch aus Wasser und wassermischbarem Alkohol oder 15 Gemisch aus zwei oder mehr wassermischbaren Alkoholen Wasser in einer Menge von etwa 5 bis weniger als 100 Gew.-%, beispielsweise in einer Menge von etwa 10 bis etwa 99,9 oder etwa 20 bis etwa 95 oder etwa 30 bis etwa 90 oder etwa 35 bis etwa 85 oder etwa 40 bis etwa 80 oder etwa 45 bis etwa 75 Gew.-% enthalten.

20 Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält etwa 20 bis etwa 99,99 Gew.-% des oben genannten Lösemittelgemischs, je nach Anwendungsgebiet der Zusammensetzung und Typ des in der Zusammensetzung enthaltenen Copolymeren. Geeignete Zusammensetzungen weisen beispielsweise einen Gehalt an Copolymeren von etwa 0,01 bis etwa 40 Gew.-%, beispielsweise etwa 0,05 bis etwa 30 Gew.-% oder etwa 0,1 bis etwa 25 20 Gew.-% oder etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% auf. Wenn eine erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Applikation als Creme oder Paste vorgesehen ist, so kann der Gehalt an erfindungsgemäßen Polymeren die genannten Werte übersteigen und beispielsweise bis zu etwa 80 Gew.-% oder bis zu etwa 70 Gew.-%, beispielsweise bis zu etwa 60 Gew.-% betragen.

30

Neben Wasser, mindestens einem wassermischbaren Alkohol und einem Copolymeren oder einem Gemisch aus zwei oder mehr der oben genannten Copolymeren kann eine

erfindungsgemäße Zusammensetzung noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Geeignete weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Hilfslösemittel, Stabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien und dergleichen.

5 Weiterhin möglich ist beispielsweise der Einsatz weiterer Zusatzstoffe, die beispielsweise der Einfärbung der Formulierung dienen. Hierzu geeignet sind beispielsweise wasserlösliche, ionische Farbstoffe, organische und anorganische Pigmente, Sepia, Knochenkohle,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  (Rutil, Anatas, Brookit), Bleiweiß  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ , Basisches Zinkcarbonat  $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_3$ , Zinkoxid  $\text{ZnO}$ , Zirkoniumdioxid  $\text{ZrO}_2$ , Zinksulfid  $\text{ZnS}$ ,

10 Lithopone  $\text{ZnS/BaSO}_4$ , Ruß, Eisenoxidschwarz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Rotes Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Apatit  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ , Calciumsulfat  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Gips), Bariumsulfat  $\text{BaSO}_4$  (Schwerspat), Bariumcarbonat  $\text{BaCO}_3$ , Calciumsilikate oder andere Silikate (z.B. Kaolin, Talk, Glimmer) oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

15 Der Anteil solcher Zusatzstoffe an einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung bis zu etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis etwa 30 Gew.-% und weiter bevorzugt von etwa 0,5 bis etwa 20 Gew.-%.

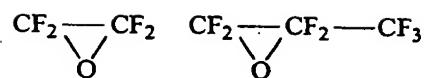
Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung kann außer dem oben genannten

20 Lösemittelgemisch aus Wasser, einem oder mehreren wassermischbaren Alkoholen und einem der oben genannten Copolymeren oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher Copolymeren und gegebenenfalls einem oder mehreren der oben genannten Zusatzstoffe noch ein fluorhaltiges Polymeres oder ein Gemische aus zwei oder mehr fluorhaltigen Polymeren enthalten, die in Wasser nicht löslich oder selbstemulgierbar sind. Der Anteil

25 solcher fluorhaltiger Polymerer beträgt beispielsweise bis zu etwa 45 Gew.-% (0 – 45 Gew.-%), insbesondere jedoch bis zu etwa 30 oder etwa 20 oder etwa 10 oder etwa 5 Gew.-%.

Geeignete derartige fluorhaltige Polymere sind beispielsweise Polyacrylat- oder

30 Polymethacrylatester fluorierter Alkohole, Polyacrylamide fluorierter Amine, fluorierte Polystyrole, Styrol-(N-fluor)-Maleimid Copolymeren, Homo und Copolymeren der folgenden Verbindungen:

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$ ,  ,  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ , sowie Polysiloxane mit Perfluoralkyl- und Perfluorethersubstituenten.

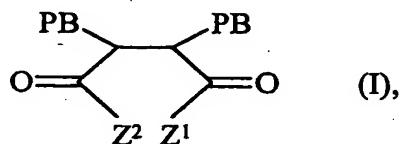
Lösungen oder Emulsionen der beschriebenen Copolymeren, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren der oben genannten Zusatzstoffen und weiteren fluorhaltigen Polymeren, lassen sich zur Beschichtung von Oberflächen einsetzen. Es hat sich dabei gezeigt, dass eine spezielle Klasse der oben beschriebenen fluorhaltigen Copolymeren besonders herausragende Eigenschaften bei der Beschichtung textiler Gewebe oder bei der Beschichtung von Vliesten zeigen.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein fluorhaltiges Copolymeres, mindestens enthaltend

a) ein Strukturelement der allgemeinen Formel I

15



20

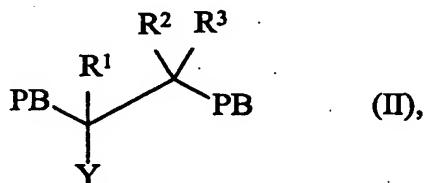
25

worin PB für ein Polymerrückgrat mit durchgehenden kovalenten C-C-Bindungen, mindestens  $Z^1$  oder mindestens  $Z^2$  für  $X-R^N$  steht, wobei X für O, S oder  $NR'$ ,  $R'$  für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen,  $R^N$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe oder einen Cycloalkylrest mit 5 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe, steht und der verbleibende Rest  $Z^1$  oder  $Z^2$  für  $X'-R''$  steht, wobei  $X'$  für O, S oder NH und  $R''$  für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24

C-Atomen oder für R steht oder  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für NR stehen oder worin beide Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für  $N\cdot R^N$  stehen, und

5 b) gegebenenfalls ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthaltend mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I, worin die Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander mit  $O\cdot M^+$  oder  $O\cdot N^+R_4$  stehen, wobei M für Li, Na oder K und R für H oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Rest der allgemeinen Formel  $-(CH_2-CHR'-O)_mL$ , worin  $R'$  für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, m für eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20 und L für H,  $CH_2-CHR'-NR'_2$  oder  $CH_2-CHR'-N^+R'_3$  steht oder R für einen Aminozucker steht, oder einer der Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  für  $O\cdot M^+$  oder  $O\cdot N^+R_4$  und der verbleibende Rest  $Z^1$  oder  $Z^2$  für  $X'\cdot R''$  steht, wobei  $X'$  für O oder NH und  $R''$  für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für NR stehen, und

10 15 20 c) ein Strukturelement der allgemeinen Formel II



25 worin die Reste  $R^1$  bis  $R^3$  für H oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Y für R oder einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Cycloalkylrest oder Arylrest mit 6-24 C-

Atomen, einen Rest der allgemeinen Formel C(O)OR, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkarylrest mit 7 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkoxyalkarylrest steht, oder zwei oder mehr gleiche oder unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel II und wobei, wenn kein Strukturelement der allgemeinen Formel I einen Fluorsubstituenten aufweist, mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II einen Fluorsubstituenten aufweist.

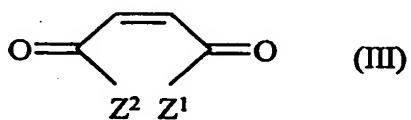
5

10 Ein erfindungsgemäßes Copolymeres muss daher mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I aufweisen, worin PB für ein Polymerrückgrat mit durchgehenden kovalenten C-C-Bindungen, mindestens  $Z^1$  oder mindestens  $Z^2$  für  $X\text{-R}^N$  steht, wobei X für O, S oder NR', R' für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen,  $R^N$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 25 C-Atomen und

15 mindestens einer Aminogruppe oder einen Cycloalkylrest mit 5 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe, steht und der verbleibende Rest  $Z^1$  oder  $Z^2$  für  $X'\text{-R}''$  steht, wobei X' für O, S oder NH und R'' für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit

20 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für NR stehen oder worin beide Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für N- $R^N$  stehen.

25 Zur Einführung der Strukturelemente gemäß der allgemeinen Formel I in die erfindungsgemäßigen Copolymeren sind grundsätzlich Verbindungen der allgemeinen Formel III

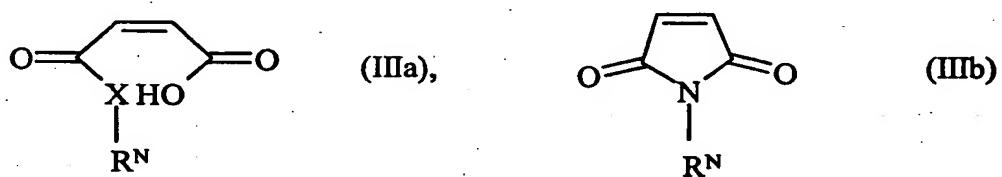


geeignet, worin Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> zusätzlich zu den oben genannten Bedeutungen noch gemeinsam für O stehen können. Grundsätzlich handelt es sich bei den oben genannten Verbindungen daher um Maleinsäureanhydrid oder Verbindungen aus der Klasse der Maleinsäureanhydridderivate

5

Zur Einführung der Strukturelemente gemäß der allgemeinen Formel I in die erfundungsgemäßen Copolymeren geeignet sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel IIIa und IIIb.

10



15 X und R<sup>1</sup> haben dabei die oben angegebene Bedeutung. Beim Rest R<sup>2</sup> handelt es sich um  
einen mindestens eine Aminogruppe tragenden Rest.

Unter einer „Aminogruppe“ wird im Rahmen des vorliegenden Textes im Zusammenhang mit dem genannten Rest  $R^N$  ein an mindestens einer Alkylgruppe kovalent gebundenes Stickstoffatom verstanden. Ein derartiges Stickstoffatom kann beispielsweise neben der kovalenten Bindung an eine Alkylgruppe noch zwei Wasserstoffatome tragen. Es ist jedoch ebenso möglich, dass ein derartiges Stickstoffatom noch eine oder mehr weitere kovalente Bindungen an Alkylgruppen aufweist. Es ist darüber hinaus ebenso möglich, dass ein solches Stickstoffatom Teil eines mono- oder polycyclischen Systems ist und entsprechend mit zwei oder drei Bindungen an entsprechenden cyclischen Systemen beteiligt ist. Weiterhin kann ein im Rahmen des vorliegenden Testes als „Aminogruppe“ bezeichnetes Stickstoffatom eine positive Ladung tragen, die beispielsweise durch Anlagerung eines Protons oder durch Alkylierung (Quaternisierung) entstanden ist.

Geeignete Aminogruppen sind beispielsweise Aminogruppen des allgemeinen Aufbaus – NH(Alk) oder –N(Alk)<sub>2</sub>, worin Alk für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht.

5 Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform trägt ein erfindungsgemäßes Copolymeres einen Rest R<sup>N</sup> mit einer N,N-Dialkylaminofunktion, insbesondere einer N,N-Dimethylaminofunktion. Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Rest R<sup>N</sup> ein linearer Alkylrest mit 2 bis etwa 8, insbesondere 2, 3, 4 oder 5 C-Atomen.

10 Ein erfindungsgemäßes Copolymeres kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise nur ein Strukturelement des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I tragen, wobei die Bezeichnung „Typ“ sich auf die chemische Konstitution des Strukturelements bezieht. Es ist jedoch ebenso möglich, dass ein 15 erfindungsgemäßes Copolymeres zwei oder mehr unterschiedliche Typen an Strukturelementen des unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I trägt, beispielsweise 3, 4 oder 5. Vorzugsweise weist in erfindungsgemäßes Copolymeres im Rahmen der vorliegenden Erfindung nur 1 oder 2 Strukturelemente des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I auf.

20 Der Anteil an Strukturelementen des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I am erfindungsgemäßes Copolymeren kann, bezogen auf die Zahl der am Copolymeren beteiligten Monomeren beträgt etwa 1 bis etwa 50 mol-%, insbesondere etwa 2 bis etwa 50 oder etwa 3 bis etwa 50 mol-%. Im Rahmen einer bevorzugten 25 Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Anteil an Strukturelementen des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I so gewählt, dass mindestens etwa 5 mol-%, vorzugsweise jedoch mehr, beispielsweise mindestens etwa 7 oder mindestens etwa 10 mol-% an Struktureinheiten des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I im erfindungsgemäßes Copolymeren enthalten sind. Vorzugsweise 30 beträgt der Gehalt an Strukturelementen des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I beispielsweise etwa 15 bis etwa 50 mol-%, insbesondere etwa 20 bis etwa 50 mol-% oder etwa 25 bis etwa 50 mol-%. Grundsätzlich sind auch innerhalb dieser

Bereiche liegende Gehalte an Strukturelementen des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I möglich, beispielsweise etwa 30 bis etwa 42 mol-% oder etwa 35 bis etwa 39 mol-%.

5 Die Einführung der Strukturelemente des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I gelingt auf unterschiedliche Weise. So kann beispielsweise eine Copolymerisation von Verbindungen erfolgen, die ohne weitere Reaktion oder gegebenenfalls nach Protonierung oder Quaternierung zu einem erfindungsgemäßen Polymeren führen. Bei dieser Methode werden daher Verbindungen miteinander  
10 umgesetzt, die im wesentlichen mit Ausnahme der in einer solchen Verbindung enthaltenen olefinisch ungesättigten und radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung mit den oben beschriebenen Strukturelementen identisch sind.

Es ist jedoch ebenso möglich, die erfindungsgemäßen Copolymeren zunächst mit  
15 Verbindungen aufzubauen, welche die abschließende Struktur der Strukturelemente des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I noch nicht aufweisen sondern erst im Rahmen einer polymeranalogen Reaktion in diese Strukturelemente umgewandelt werden müssen.

20 Dabei bieten sich grundsätzlich alle radikalisch polymerisierbaren Verbindungen an, die im Rahmen einer polymeranalogen Reaktion mit Verbindungen des Typs  $X-R^N$  unter Ausbildung eines Strukturelements des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I reagieren können. Besonders geeignet ist Maleinsäureanhydrid.

25 Ein solches Copolymeres mit Maleinsäureanhydrideinheiten kann anschließend im Rahmen einer polymeranalogen Reaktion mit entsprechenden Verbindungen zu Strukturelementen des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I umgesetzt werden.

30 Zur Einführung der Strukturelemente des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I in die entsprechenden Maleinsäureanhydrid-Einheiten aufweisenden Copolymeren geeignet sind beispielsweise N,N-Dimethylaminoethanol, N,N-Dimethylethylendiamin,

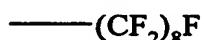
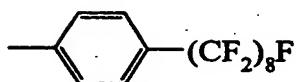
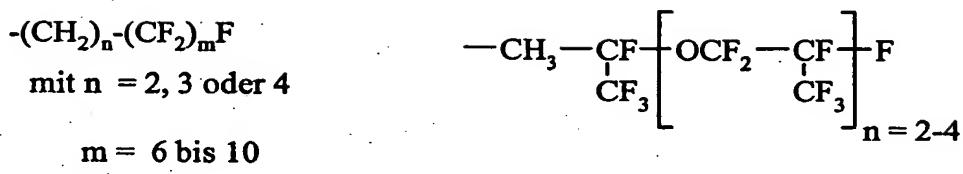
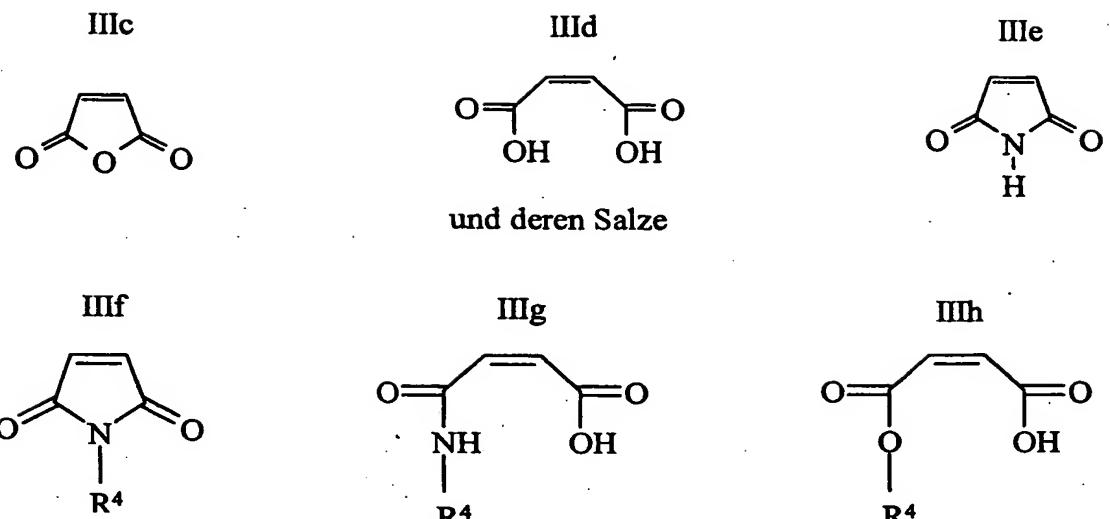
Ethylendiamin, N,N-Diethylaminoethanol, 3-Dimethylamino-1-propylamin oder N,N-Diethylethylendiamin.

5 Geeignete Reaktionen und Reagenzien zur Einführung der weiteren Strukturelemente des oben unter a) beschriebenen Typs der allgemeinen Formel I sind dem Fachmann bekannt und können beispielsweise analog dem hier beschriebenen Muster in die Copolymeren eingeführt werden.

10 Neben einem Strukturelement des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I oder zwei oder mehr solcher Strukturelemente kann ein erfundungsgemäßes Copolymeres noch ein Strukturelement des oben unter b) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I oder zwei oder mehr solcher Strukturelemente aufweisen.

15 Zum Einbau weiterer Strukturelemente des oben unter b) bezeichneten Typs gemäß der allgemeinen Formel I in die erfundungsgemäßes Copolymeren geeignet sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel III, in denen  $Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander oder zusammen für  $X'-R''$  stehen, wobei  $X'$  für O, N oder NH und  $R''$  für H, einen mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten Alkylrest oder Oxyalkylrest mit 4 bis 18 C-Atomen oder einen mit Fluor substituierten gesättigten oder 20 ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 12 C-Atomen steht.

25 Beispielsweise geeignet zum Einbau weiterer Strukturelemente gemäß der Formel I sind Verbindungen der allgemeinen Formel III, wie sie durch die nachfolgenden allgemeinen Strukturformeln Formel IIIc-h dargestellt sind:



beschrieben werden. Ebenfalls einsetzbar sind Derivate der oben genannten Verbindungen.

5 Beispiele für derartige geeignete Verbindungen sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, 2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid, Phenylmaleinsäureanhydrid, Maleimid, N-Methylmaleimid, N-Phenylmaleimid, N-Benzylmaleimid, N-(1-Pyrenyl)maleimid, 2-Methyl-N-phenylmaleimid, 4-Phenylazomaleinanol, Fumarsäurediethyl-ester, Fumarsäuredimethylester und entsprechende höhere aliphatische, cycloaliphatische 10 oder aromatische Fumarsäureester wie Fumarsäuredioctylester oder Fumarsäurediisobutylester sowie Fumarsäuredinitril oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Vorzugsweise beträgt der Anteil an Strukturelementen der allgemeinen Formel I unter Berücksichtigung der unter a) und b) bezeichneten Typen am gesamten erfindungsgemäßen Copolymeren insgesamt etwa 1 bis etwa 50 mol-%, insbesondere etwa 2 bis etwa 50 oder etwa 3 bis etwa 50 mol-%. Im Rahmen einer bevorzugten

5 Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Anteil an Strukturelementen der allgemeinen Formel I so gewählt, dass mindestens etwa 5 mol-%, vorzugsweise jedoch mehr, beispielsweise mindestens etwa 7 oder mindestens etwa 10 mol-% an Struktureinheiten der allgemeinen Formel I im erfindungsgemäßen Copolymeren enthalten sind. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Strukturelementen der allgemeinen Formel I 10 beispielsweise etwa 15 bis etwa 50 mol-%, insbesondere etwa 20 bis etwa 50 mol-% oder etwa 25 bis etwa 50 mol-%. Grundsätzlich sind auch innerhalb dieser Bereiche liegende Gehalte an Strukturelementen der allgemeinen Formel I möglich, beispielsweise etwa 30 bis etwa 42 mol-% oder etwa 35 bis etwa 39 mol-%.

15 Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Zusammensetzung des Copolymeren so gewählt, dass der Anteil an Strukturelementen der allgemeinen Formel I zu einem Anteil von etwa 40 bis etwa 100 % Strukturelemente des unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I enthält, beispielsweise zu einem Anteil von etwa 60 bis etwa 95 % und noch mehr bevorzugt zu einem Anteil von etwa 80 20 bis etwa 90 %.

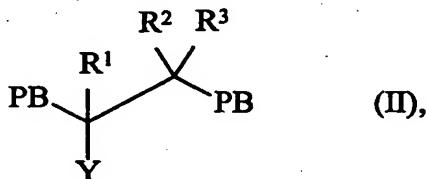
Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Copolymeren so gewählt, dass das Copolymer, gegebenenfalls nach entsprechender Spaltung eines Anhydrids und 25 Neutralisation der freien Säuregruppen aus den Monomerbausteinen, eine ausreichende Zahl an funktionellen Gruppen  $O^-M^+$  oder  $O^-N^+R_4$  aufweist. Die Zahl an funktionellen Gruppen  $O^-M^+$  oder  $O^-N^+R_4$  sollte dabei so bemessen sein, dass das Copolymer in Wasser oder polaren Lösemitteln, beispielsweise aprotischen polaren Lösemitteln, oder 30 Gemischen aus Wasser und polaren Lösemitteln, vorzugsweise jedoch in Wasser oder im oben beschriebenen Lösemittelgemisch aus Wasser und mindestens einem wassermischbaren Alkohol zumindest ohne Zusatz größerer Mengen niedermolekularer Emulgatoren emulgierbar ist. Vorzugsweise ist ein erfindungsgemäßes Copolymeres unter

Zusatz von weniger als etwa 5 Gew.-% oder weniger als etwa 3 Gew.-% oder weniger als etwa 1 Gew.-% niedermolekularer Emulgatoren emulgierbar, oder sogar selbstemulgierbar oder im wesentlichen molekulardispers in einem der oben genannten Lösemittel oder Lösemittelgemische löslich.

5

Der Anteil an Struktureinheiten die mindestens eine funktionelle Gruppe  $OM^+$  oder  $ON^+R_4$  aufweisen beträgt dabei, bezogen auf die gesamte Zahl an Struktureinheiten im erfindungsgemäßen Copolymeren, mindestens etwa 2%, vorzugsweise liegt die Zahl jedoch darüber und beträgt mindestens etwa 5,10, 15 oder mindestens etwa 20%. Eine 10 besonders gute Löslichkeit weisen die erfindungsgemäßen Copolymeren beispielsweise dann auf, wenn die Zahl der Struktureinheiten mit mindestens einer funktionellen Gruppe  $OM^+$  oder  $ON^+R_4$  mehr als etwa 20%, beispielsweise mehr als etwa 25, 30, 40 oder mehr als etwa 45% beträgt.

15 Außer einer Struktureinheit gemäß der allgemeinen Formel I enthält ein erfindungsgemäßes Copolymeres noch mindestens eine Struktureinheit gemäß der allgemeinen Formel II



20 worin die Reste  $R^1$  bis  $R^3$  für H oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Y für R oder einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Cycloalkylrest oder Arylrest mit 6-24 C-Atomen, einen Rest der allgemeinen Formel  $C(O)OR$ , einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkarylrest oder 25 Alkoxyarylrest mit insgesamt 7 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkoxyalkarylrest steht.

Vorzugsweise steht der Rest R<sup>1</sup> im Rahmen der vorliegenden Erfindung für H oder CH<sub>3</sub> und die Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für H.

5 Geeignete Verbindungen der allgemeinen Formel II sowie deren Einbau in ein erfindungsgemäßes Copolymeres sind in der deutschen Patentanmeldung 101 50 954.5-44 auf S. 14 bis S. 16 ausführlich beschrieben, wobei auf die genannte Druckschrift ausdrücklich Bezug genommen wird und die Offenbarung auf den genannten Seiten ausdrücklich als Bestandteil der Offenbarung des vorliegenden Textes betrachtet wird.

10 Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung erforderlich, dass mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I oder II im Copolymeren einen mit Fluor substituierten Rest aufweist. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch ebenso möglich und vorgesehen, dass ein erfindungsgemäßes Copolymeres zusätzlich zu mindestens einem einen Fluorsubstituenten aufweisenden Strukturelement der allgemeinen 15 Formel I oder der allgemeinen Formel II Strukturelemente der allgemeinen Formel I oder der allgemeinen Formel II enthält, die keinen Fluorsubstituenten aufweisen. Derartige Strukturelemente lassen sich in das erfindungsgemäßes Copolymeren dadurch einbringen, dass bei der Copolymerisation beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel III oder IV eingesetzt werden, deren Reste Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> oder Y keinen Fluorsubstituenten tragen.

20 Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist ein erfindungsgemäßes Copolymeres zusätzlich zu einem der obengenannten Strukturelemente ein Strukturelement der allgemeinen Formel II auf, das von einem Strukturelement der allgemeinen Formel IIa abgeleitet ist und einen mit Fluor substituierten Rest R<sup>4</sup> aufweist.

25 Um die Nachteile im Hinblick auf zu niedrigen Fluorgehalt und mangelnde Beeinflussung der Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Copolymeren zu vermeiden, muss ein erfindungsgemäßes Copolymeres mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel 30 II mit einem Fluorsubstituenten aufweisen, wenn das Copolymeren kein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthält, das einen Fluorsubstituenten aufweist. Bevorzugt wird ein Anteil an Fluorsubstituenten aufweisenden Strukturelementen der allgemeinen Formel II

von etwa 40 bis etwa 100 Gew.-% des gesamten Anteils an Strukturelementen der allgemeinen Formel II im Polymeren.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren weisen einen Fluorgehalt auf, der aus derartigen

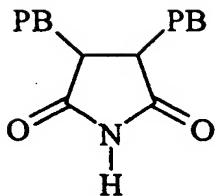
5 Copolymeren hergestellten Oberflächenbeschichtungen eine möglichst gute Beständigkeit gegen hydrophile oder hydrophobe Verbindungen, beispielsweise Wasser oder Öl, und möglichst gute schmutzabweisende Eigenschaften gegenüber hydrophilen und hydrophoben Anschmutzungen verleiht.

10 Der Fluorgehalt der erfindungsgemäßen Copolymeren beträgt dabei vorzugsweise mindestens etwa 58 Gew.-% oder mindestens etwa 52 Gew.-%, wenn die Fluorsubstituenten sowohl über Verbindungen der allgemeinen Formel I und der allgemeinen Formel II eingeführt werden oder beispielsweise etwa 10 bis etwa 40 Gew.-% wenn die fluorierten Substituenten allein durch Verbindungen der allgemeinen Formel I 15 eingeführt werden.

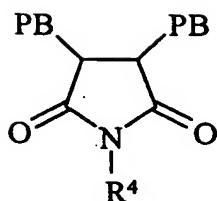
Eine besondere Klasse von erfindungsgemäßen Copolymeren stellen diejenigen Copolymeren dar, die ein außer einem Strukturelement oben unter a) ein unter b) bezeichneten Strukturelement ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthalten, in 20 dem beide Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  für  $O^-N^+H_4$  stehen oder einer der Reste  $Z^1$  oder  $Z^2$  für  $HN-R$  und der verbleibende Rest für  $O^-N^+H_4$  steht. Derartige Copolymeren weisen aufgrund der ionischen Gruppen eine gute Emulgierbarkeit oder Löslichkeit in Wasser oder wässrigen Lösemitteln auf, wobei sich die Empfindlichkeit der Copolymeren gegenüber Wasser oder wässrigen Lösemitteln nach der Anwendung des Copolymeren, beispielsweise als 25 Oberflächenbeschichtungen, verringern lässt.

Werden solche Copolymeren aus wässriger Lösung oder Emulsionen auf einer Oberfläche abgeschieden und die dann entstehende Schicht getrocknet und thermisch behandelt, so können diese Strukturelemente zu Strukturelementen der allgemeinen Formeln II und IK

Ii



Ik



kondensieren, wobei  $R^4$  die oben genannte Bedeutung aufweist und die allgemeine Formel Ii den Spezialfall  $R^4 = H$  darstellt. Die allgemeinen Formel Ii und Ik bilden dabei

5 Strukturelemente der allgemeinen Formel I ab, wobei die Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für NR stehen. Diese Strukturelemente leisten jedoch keinen Beitrag mehr zur Löslichkeit oder Emulgierbarkeit des erfindungsgemäßen Copolymeren in Wasser, wässrigen Lösemitteln oder polaren organischen Lösemitteln, wodurch die Empfindlichkeit einer aus einem solchen Copolymeren bestehenden oder ein solches Copolymeres enthaltenden

10 Oberflächenbeschichtung gegenüber den genannten Lösemitteln drastisch verringert wird.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren weisen, sofern sie beispielsweise über funktionelle Gruppen  $O^-M^+$  oder  $O^-N^+R_4$  verfügen, eine gute Emulgierbarkeit oder Löslichkeit in Wasser oder wässrigen Lösemitteln auf. So lassen sich beispielsweise mindestens etwa 0,1

15 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Copolymeren, vorzugsweise jedoch mehr als 0,1 Gew.-%, beispielsweise mindestens etwa 0,5 Gew.-% oder mindestens etwa 1 Gew.-% unter Zusatz von weniger als 5 Gew.-% niedermolekularer Emulgatoren, vorzugsweise unter Zusatz von weniger als 3 oder weniger als 1 Gew.-% niedermolekularer Emulgatoren und besonders bevorzugt ohne niedermolekularer Emulgatoren in Wasser oder wässrigen

20 Lösemitteln derartige Emulgierung, dass eine solche Emulsionen über einen Zeitraum von mehr als 24 Stunden, vorzugsweise mehr als 48 Stunden und vorzugsweise mehr als eine Woche stabil bleibt.

Neben einem oder mehreren Strukturelementen gemäß der allgemeinen Formel I und 25 einem oder mehreren Fluorgruppen aufweisenden Strukturelementen gemäß der allgemeinen Formel II kann ein erfindungsgemäßes Copolymeres noch weitere

Strukturelemente der allgemeinen Formel II aufweisen, die keine Fluorgruppen enthalten. So kann ein erfundungsgemäßes Copolymeres beispielsweise Strukturelemente enthalten, wie sie sich aus dem Einbau von nicht fluorierten Styrolen, Acrylaten, Methacrylaten,  $\alpha$ -Olefinen und dergleichen erhalten lassen.

5

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil derartiger Strukturelemente in einem erfundungsgemäßen Copolymeren höchstens etwa 50 Mol-% (bezogen auf die Gesamtzahl an Strukturelementen der allgemeinen Formel II im Copolymeren), beispielsweise höchstens etwa 30 oder höchstens etwa 10 Mol-%.

10

Besonders zum Einbau weiterer Strukturelemente der oben genannten Art geeignete weitere Comonomere sind beispielsweise Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, n-Pentylmethacrylat, iso-Pentylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, iso-Hexylmethacrylat, n-Heptylmethacrylat, iso-Heptylmethacrylat, n-Octylmethacrylat, iso-Octylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Tridecylmethacrylat, Caprolacton-2-(methacryloyloxy)ethylester, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, Ethylenglykolmethylethermethacrylat, 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(Diethylamino)ethylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Stearyl methacrylat, Acrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, iso-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, iso-Hexylacrylat, n-Heptyl acrylat, iso-Heptyl acrylat, n-Octylacrylat, iso-Octylacrylat, Lauryl acrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 3,5,5-Trimethylhexylacrylat, iso-Decylacrylat, Octadecylacrylat, Isobornylacrylat, Vinylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, Ethylenglykolmethyletheracrylat, Di(ethylenglykol)ethyletheracrylat, 2-(Dimethylamino)ethylacrylat, 2-(Dipropylamin)-propylmethacrylat, Di(ethylenglycol)-2-ethylhexyletheracrylat, 2-(Dimethylamino)ethylacrylat, Stearyl acrylat, Acrylnitril, Acrylamid, Styrol, alpha-Methylstyrol, trans-beta-Methylstyrol, 2-Methyl-1-phenyl-1-propen, 3-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, alpha-2-Dimethylstyrol, 4-tert-Butylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, 2,4,6-Trimethylstyrol, 4-Vinylbiphenyl, 4-Vinylanisol, 4-Ethoxystyrol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Vi-

nylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon oder Vinylfluorid oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren können die Strukturelemente der allgemeinen Formel I und der allgemeinen Formel II im wesentlichen in beliebiger Abfolge, beispielsweise blockweise oder statistisch verteilt oder alternierend, im Polymerrückgrat enthalten. Es ist jedoch erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Copolymeren die Strukturelemente der allgemeinen Formel I und der allgemeinen Formel II in statistischer Verteilung oder alternierend im Polymerrückgrat enthalten. So können beispielsweise die Strukturelemente der allgemeinen Formel I im wesentlichen durch mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Form II oder ein anderes Monomeres wie oben aufgelistet voneinander isoliert sein. Segmente in denen die Strukturelemente der allgemeinen Formel I alternierend mit einem anderen Strukturelement, beispielsweise einem Strukturelement der allgemeinen Formel II oder einem aus einem der oben aufgezählten Monomeren entstehenden Strukturelement, angeordnet sind, können in beliebiger Abfolge beispielsweise blockweise oder statistisch verteilt im Polymerrückgrat eines erfindungsgemäßen Polymeren enthalten sein.

Niedermolekulare Emulgatoren können als weiteres Hilfsmittel eingesetzt werden. Sie verbessern gegebenenfalls die Filmbildung (gleichmäßig dicke und homogene Filme). Geeignet sind vor allem anionische, kationische und nichtionische Tenside. Kationische Tenside auf der Basis von quaternären Ammoniumverbindungen sollten dabei höchstens in molaren Mengen eingesetzt werden, die kleiner als der Gehalt der Carboxylatgruppen in den erfindungsgemäßen Polymeren sind. Insbesondere können Tenside mit einem Fluorsubstituenten oder einem Siloxansubstituenten als hydrophobem Bestandteil die Filmbildung verbessern.

Die Filmbildung und auch die Emulgierbarkeit kann erfindungsgemäß weiterhin verbessert werden, indem man eine hochsiedende organische Komponente zugibt. Beispiele sind perfluorierte Ether oder Cyclosiloxane, Ketone, Alkohole oder Ester oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Bevorzugt werden diese Komponenten in Anteilen zugegeben, die

kleiner als der Gewichtsanteil des Polymers in der Emulsion sind, bevorzugt weniger als 80 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil des Polymeren in der Emulsion.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Copolymeren.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren lassen sich grundsätzlich auf beliebige Weise herstellen, sofern ein entsprechendes Polymerisationsverfahren zu den gewünschten Polymeren führt.

10

Grundsätzlich lassen sich die verschiedenen Monomere, die Bestandteil in einem erfindungsgemäßen Copolymeren sein sollen in beliebiger Reihenfolge copolymerisieren. Es können jedoch auch alle Monomere, die Bestandteil im gewünschten Polymer sein sollen, gleichzeitig polymerisiert werden.

15

So ist es beispielsweise möglich, die erfindungsgemäßen Copolymeren durch einfache Umsetzung der an der Polymerreaktion beteiligten Monomeren in einem Reaktionsgefäß derart herzustellen, dass die Monomeren bereits zu Beginn der Polymerisation im Reaktionsgefäß in einer Zusammensetzung vorliegen, wie sie der für das Copolymeren geplanten Zusammensetzung entspricht.

20 Diese Vorgehensweise führt insbesondere dann zu den erfindungsgemäßen Polymeren, wenn die Copolymerisationsparameter der beteiligten Monomeren so aufeinander abgestimmt sind, dass die entstehenden Polymeren eine im wesentlichen identische Zusammensetzungen aufweisen. Diese Vorgehensweise führt beispielsweise dann zum Erfolg, wenn eine der beteiligten Monomerkomponenten Styrol ist und die andere beteiligte Monomerkomponente Maleinsäureanhydrid ist.

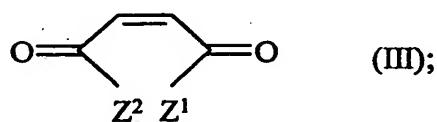
25 In bestimmten Fällen sollte jedoch zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren eine andere Vorgehensweise gewählt werden. Dies ist insbesondere dann erforderlich, wenn die an der Polymerisation beteiligten Monomeren aufgrund ihrer Copolymerisationsparameter eher zur Bildung von Homopolymeren neigen und im Rahmen der Copolymerisation im

wesentlichen keine Copolymeren entstehen. So lassen sich beispielsweise Copolymeren aus Acrylat- oder Methacrylatestern und Maleinsäureanhydrid oder dessen Derivaten nicht in einheitlicher Form auf die oben beschriebene einfache Weise im Sinne einer "Eintopfreaktion", bei der in die an der Reaktion beteiligten Komponenten bereits zu 5 Beginn der Reaktion vorliegen, herstellen. In diesem Fall muss zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren ein anderer Reaktionsweg beschritten werden.

Es hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt, dass sich Copolymeren aus Acrylat- oder Methacrylatestern und Maleinsäureanhydrid oder dessen Derivaten erhalten 10 lassen, wenn während der Polymerisationsreaktion das entsprechende Maleinsäureanhydrid oder dessen Derivate im Überschuss vorliegen und der Acrylat- oder Methacrylatester im Verlauf der Polymerisation derart dem Reaktionsgefäß zudosiert wird, dass während der gesamten Polymerisationsreaktion ein im wesentlichen gleichbleibendes Verhältnis der miteinander reagierenden Komponenten vorliegt.

15 Die erfindungsgemäßen Copolymeren lassen sich grundsätzlich durch beliebige Polymerisationsverfahren herstellen, sofern diese Polymerisationsverfahren zu den gewünschten Polymerstrukturen führen. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Copolymeren jedoch, wie 20 weiter unten näher erläutert, durch radikalische Polymerisation hergestellt.

Ein Strukturelement der allgemeinen Formel I wird daher beispielsweise durch Copolymerisation einer Verbindung der allgemeinen Formel III

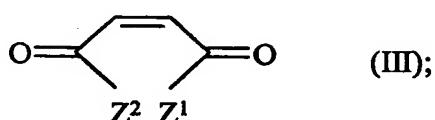


worin  $\text{Z}^1$  und  $\text{Z}^2$  die oben genannte Bedeutung aufweisen, in das erfindungsgemäße Copolymeren eingebaut. Im Rahmen einer radikalischen Polymerisation wird dabei die olefinisch ungesättigte Doppelbindung der Verbindung der allgemeinen Formel III 30 geöffnet und in ein Polymerrückgrat (PB) eingebaut.

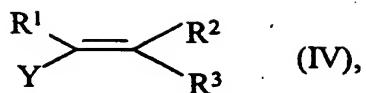
So lassen sich zur Einführung der Struktureinheiten gemäß der allgemeinen Formel I in die erfindungsgemäßen Copolymeren Verbindungen der allgemeinen Formel III einsetzen, in denen einer der Reste  $Z^1$  oder  $Z^2$  oder beide Reste für  $O^+M^+$  oder  $O^+N^+R_4$  stehen. Es kann 5 jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sein, anstatt der Salze, wie sie im Rahmen der allgemeinen Formel III beschrieben werden, die freien Säuren einzusetzen, beispielsweise um die Polymerisation in einem hydrophoben (nicht wässrigen) Lösemittel zu ermöglichen. Im Rahmen des vorliegenden Textes wird daher nachfolgend bei der Beschreibung von zur Polymerisation vorgesehenen Monomeren sowohl auf die 10 entsprechenden Alkalosalze oder Ammoniumsalze als auch auf die freien Säuren bezug genommen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt wird.

Als weitere geeignete Strukturelemente gemäß der allgemeinen Formel I eignen sich grundsätzlich Maleinsäure, die Alkali oder Ammoniumsalze der Maleinsäure, 15 Maleinsäureanhydrid und deren Derivate. Geeignete Derivate sind beispielsweise Mono- oder Diester der Maleinsäure mit geeigneten monofunktionellen Alkoholen und deren Salze, Mono- oder Diamide der Maleinsäure oder cyclische Monoamide der Maleinsäure (Maleimide) mit Ammoniak oder substituierten Monoaminen. Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren 20 Verbindungen der allgemeinen Formel III eingesetzt, die ein zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren geeignetes Copolymerisationsverhalten zeigen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Copolymeren bei dem mindestens ein Monomeres der allgemeinen 25 Formel III



worin  $Z^1$  und  $Z^2$  die oben unter a) angegebene Bedeutung haben, und ein Monomeres der allgemeinen Formel IV



worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{Y}$  die oben genannte Bedeutung aufweisen, copolymerisiert werden, wobei die Verbindung oder die Verbindungen der allgemeinen Formel III während der 5 Copolymerisation im Überschuss vorliegen und die Verbindung oder die Verbindungen der allgemeinen Formel IV während der Copolymerisation dem Reaktionsgemisch zugeführt werden.

Vorzugsweise erfolgt das Zuführen der Verbindung oder der Verbindungen der 10 allgemeinen Formel IV während der Copolymerisation im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens derart, dass während der gesamten Polymerisationsreaktion einen im wesentlichen konstantes Verhältnis der miteinander polymerisierenden Monomeren vorliegt. Ein entsprechendes Verfahren und dessen Durchführung werden weiter unten im Rahmen des vorliegenden Textes beschrieben.

15

Die Einführung von Strukturelementen des oben unter a) und b) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I wird im Rahmen einer besonderen Ausführungsform durch eine Modifizierung eines bereits hergestellten Terpolymeren hergestellt.

20

Terpolymere werden diejenigen Copolymere genannt, die aus drei unterschiedlichen Monomeren aufgebaut sind. So kann beispielsweise ein Terpolymeres bestehend aus nicht fluorierten Methacrylateinheiten, Maleinsäureanhydrideinheiten und fluorierten Methacrylateinheiten nachträglich so modifiziert werden, indem eine oder mehrere oder alle Maleinsäureanhydrideinheiten in ein Strukturelement gemäß der allgemeinen Formel I 25 umgewandelt werden.

30

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt diese Modifizierung des Terpolymeren, indem es nach der Copolymerisation mit einem Lösungsmittel enthaltend eine Verbindung mit einer N,N-Dialkylaminofunktion versetzt wird. Ein Erhitzen dieser Lösung führt zum Aufbrechen der Anydridbindung und

ermöglicht den Einbau des gewünschten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffs über eine Ester- oder eine Amidbindung.

Wie bereits oben erläutert, können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren 5 Verbindungen der allgemeinen Formel III und IV eingesetzt werden, die keine funktionelle Gruppe  $\text{O}^-\text{M}^+$  oder  $\text{O}^-\text{N}^+\text{R}_4$  tragen. In vielen Fällen ist dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung sogar bevorzugt. In diesen Fällen muss ein nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polymeres zur Lösung oder Emulsionen in Wasser mit entsprechenden funktionellen Gruppen  $\text{O}^-\text{M}^+$  oder  $\text{O}^-\text{N}^+\text{R}_4$  versehen werden. Wenn ein im 10 Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polymeres beispielsweise Anhydridgruppen trägt, so lassen sich entsprechende funktionelle Gruppen  $\text{O}^-\text{M}^+$  oder  $\text{O}^-\text{N}^+\text{R}_4$  dadurch in das Polymere einführen, dass die Anhydridgruppe durch Wasser geöffnet wird und die dabei entstehenden Säuregruppen durch eine basische Alkalimetallverbindung oder eine Ammoniumverbindung neutralisiert werden. 15 Entsprechend werden Säuregruppen tragende Polymere vor oder während einer Lösung oder Emulsion in Wasser mit einer basischen Alkalimetallverbindung oder einer Ammoniumverbindung neutralisiert.

Zur Neutralisierung eignen sich grundsätzlich beliebige basische Alkalimetallverbindungen, 20 insbesondere jedoch die Hydroxide. Geeignet sind beispielsweise Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid in Form ihrer wässrigen Lösungen. Besonders geeignet und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind jedoch Ammoniumverbindungen, insbesondere Ammoniak. Die basischen Alkalimetallverbindungen oder die Ammoniumverbindungen werden zur Organisation in 25 Form ihrer wässrigen Lösungen eingesetzt, wobei die Konzentration der wässrigen Lösungen vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 50 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% beträgt.

Grundsätzlich lassen sich beliebige Materialien mit den erfindungsgemäßen 30 Fluorpolymeren beschichten. Geeignet sind beispielsweise Papier, Pappe, Glas, Metall, Stein, Keramik, Kunststoffe Naturfasern, Kunstfasern, Textilien, Teppiche, Wandbeläge, Vliese, Leder und dergleichen.

Bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Beschichtung von Vliesen, Textilien oder Leder.

5 Bevorzugte Textilien bestehen aus einem oder mehreren Kunstfasertypen oder aus einem oder mehreren Naturfasertypen oder aus einem oder mehreren Kunstfasertyp und einem oder mehreren Naturfasertypen.

Als ein Naturfasertyp werden Fasern verstanden, die dieselbe Herkunft haben, 10 beispielsweise im Falle pflanzlicher Herkunft aus Baumwolle, oder Hanf oder Leinen oder einer anderen Pflanzenart gewonnen wurden. Im Falle tierischer Herkunft einer Naturfaser werden als zu einem Fasertyp zugehörig Fasern verstanden, die beispielsweise vom Schaf oder Lama oder Kaninchen oder einer anderen Tierart stammen. Dabei zählt nicht die individuelle oder betriebliche oder lokale Herkunft sondern lediglich die biologische 15 Gattung des Herkunftsorganismus.

Als ein Kunstfasertyp werden Fasern verstanden, die einen bestimmten chemischen Grundaufbau teilen, beispielsweise Polyester oder Polyurethan.

20 Die erfindungsgemäßen Copolymeren eignen sich darüber hinaus als Bestandteil von Oberflächenbeschichtungsmitteln, wie sie üblicherweise in wässriger Form, beispielsweise als Lösung oder Dispersion, angeboten werden. Besonders geeignet sind erfindungsgemäße Copolymeren als Bestandteil von Dispersionsfarben, die einen wasserunempfindlichen und schmutzabweisenden Eigenschaften ergeben.

25 Die Beschichtung von Oberflächen erfolgt dabei durch Aufsprühen, Aufpinseln, Aufrakeln oder sonstiges Auftragen einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf die entsprechende Oberfläche und anschließendes Trocknen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung, bei dem ein erfindungsgemäßes Copolymeres auf eine Oberfläche aufgetragen und anschließend getrocknet wird.

Vorzugsweise wird das Copolymer in Form einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf die Oberfläche aufgetragen.

Wie bereits oben im Rahmen des vorliegenden Textes erläutert, lassen sich die 5 erfindungsgemäßen Copolymeren, sofern sie bestimmte Strukturvoraussetzungen erfüllen, beispielsweise durch thermische Behandlung derart beeinflussen, dass ihre Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit nahezu irreversibel verringert wird. Dies geschieht vorzugsweise unter Ringschluss zum Succinimid oder Anhydrid. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Trocknung der 10 Oberflächenbeschichtung im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens daher unter Bedingungen durchgeführt, bei denen sich die Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit mindestens eines Copolymeren in der Oberflächenbeschichtung gegenüber seiner ursprünglichen Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit verringert.

15 Die wasserabweisenden Eigenschaften können beispielsweise durch Tempern noch weiter verbessert werden. Tempern ist ein Vorgang, bei dem das Material auf einer Temperatur gehalten wird in der Nähe, aber unterhalb der Schmelztemperatur der jeweiligen im Beschichtungsmittel enthaltenen Copolymeren, um eingefrorene Spannungen abzubauen.

20 Bei der Behandlung von Textilien mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung hat sich beispielsweise eine Wärmebehandlung von 130 °C bis 160 °C für 30 sec als vorteilhaft herausgestellt, sofern die Textilien eine solche Temperatur für den genannten Zeitraum unbeschadet überstehen. Durch das Tempern konnte beispielsweise für eine aus einem erfindungsgemäßen Copolymeren hergestellte Beschichtung ein Kontaktwinkel für 25 Wasser auf Baumwolle von einem Wert bis zu 140 ° erzielt werden.

Derart beschichtete Oberflächen zeigen eine ausgezeichnete schmutzabweisende Wirkung. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine Oberfläche, die mit einem erfindungsgemäßen Copolymeren beschichtet ist.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Vliese, Textilien und Leder, die mit mindestens einem erfindungsgemäßen Copolymeren beschichtet sind. Gegenstand der

vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Naturfasern eines Fasertyps, Kunstfasern eines Fasertyps oder Gemische unterschiedlicher Naturfasertypen oder Gemische unterschiedlicher Kunstfasertypen oder Gemische aus mindestens einem Naturfasertyp und mindestens einem Kunstfasertyp, die mit mindestens einem erfindungsgemäßen Copolymeren beschichtet sind. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch alle Arten von Leder, die mit mindestens einem erfindungsgemäßen Copolymeren beschichtet sind.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

10

#### BEISPIELE:

##### Monomersynthese

15 So weit nichts anderes angegeben wird, wurden alle Reagenzien ohne weitere Reinigung eingesetzt.

##### Beispiel 1: Allgemeine Synthesevorschrift für die Herstellung von 1H,1H,2H,2H-Perfluoralkylmethacrylat

20

In einen 250 mL Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Stickstoffeinlaß und Gummiseptum wurden 43 mmol 1H,1H,2H,2H-Perfluoralkyl-1-ol sowie 5 mmol 4-Dimethylaminopyridin gegeben und die Apparatur mit Stickstoff gespült. Es wurden weiterhin 100 mL frisch destilliertes Dichlormethan und 20 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan dem Kolben zugeführt und anschließend langsam zuerst 40 mmol Methacrylsäureanhydrid, gefolgt von 45 mmol Triethylamin, durch ein Septum eingebracht. Die so erhaltene Reaktionslösung wurde für 18h bei 30°C gerührt. Anschließend wurde mit Wasser, verdünnter Salzsäure, 4%iger wässriger Natriumcarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und abfiltrieren wurde das Lösungsmittel entfernt. Man erhielt ein Monomeres als farblose Flüssigkeit. Das Monomere wurde über eine kurze Säule aus neutralem Aluminiumoxid (ICN) und Molekularsieb (4 Å) gereinigt und getrocknet. Als

Laufmittel diente THF. Die Monomerenlösung in THF wurde bei -20°C über einem Molekularsieb aufbewahrt.

1H,1H,2H,2H-Perfluorhexylmethacrylat (F8H2MA) wurde gemäß der oben genannten 5 Vorschrift synthetisiert.

### Beispiel 2: Herstellung eines Terpolymeren

In einem Zweihalskolben wurden 905 mg AIBN, 12,6 g Maleinsäureanhydrid, 187,8 mg 10 Ethylhexylmethacrylat und 7,59 g F8H2MA in 105 ml Ethylmethylketon gelöst. Das Lösemittel wurde durch mehrfaches Vakuumziehen und Argon durchleiten von Sauerstoff befreit. Unter Argon-Gegenstrom wurde ein Stopfen gegen ein Septum ausgetauscht. In einem mit Septum verschlossenen Glasfläschchen wurden 299,9 mg AIBN, 1,83 g Maleinsäureanhydrid, 360 mg Ethylhexylmethacrylat und 14,60 g F8H2MA gelöst und 15 entgast (s.o.). Mittels Spritzenpumpe wurde das Gemisch aus Starter und F8H2MA über 8 Stunden hinweg dem Reaktionsgemisch mit konstanter Rate zudosiert. Die Reaktionslösung wurde in 300 ml Methanol gegeben. Das im Rahmen der Umsetzung erhaltene Polymere wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

### 20 Beispiel 3: Modifizierung des unter Beispiel 2 hergestellten Terpolymeren

2,5 g Polymeres wurden in einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler in 25 ml Hexafluorxylol gelöst. Es wurden 0,125 ml N,N-Dimethylaminoethanol zugegeben und ca. 2 h bei 80 °C gerührt.

25 Das Lösemittel wurde anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 25 ml Methanol zugegeben und ca. 2 h gerührt. Erhalten wurde eine milchige Suspension, die nach einigen Minuten Stehen lassen deutlich sedimentiert. Das Polymere wurde über einen Papierfilter abfiltriert, vier mal mit jeweils 5 ml Methanol gewaschen und im Filter an der 30 Luft getrocknet (Ausbeute: 2,15 g).

Beispiel 4: Aufschließen und Dispergieren

2 g des Polymeren wurden in 200 ml 5%iger NH<sub>3</sub>-Lösung gelöst (Rühren über Nacht bei 60 °C). Austreiben des Ammoniaks durch Rühren bei 60 °C im offenen Gefäß, ein 5 eventueller Wasserverlust durch Verdunstung wurde ersetzt. Man erhielt eine leicht opake bis wässrige Dispersion.

Beispiel 5: Herstellung von Beschichtungslösungen für Baumwolle

10 Die Lösung aus Beispiel 4 wurde mit Essigsäure angesäuert bis ein leicht saurer pH-Wert von etwa 3 bis 5 erreicht war.

Beispiel 6: Herstellung einer wässrigen Emulsion

15 1) Um wässrige Emulsionen von Copolymeren mit fluorierten Acrylaten- und Methacrylaten zu erzeugen, wurden die Polymeren in einem geschlossenen Gefäß in 10 %-Ammoniaklösung bei 60°C gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit einem Ultraschallhorn ca. 20 min homogenisiert (Bandelin HD 60). In der Lösung verbliebenes NH<sub>3</sub> wurde bei 70°C im Stickstoffstrom ausgetrieben. Nach Abtrennung eines eventuell 20 vorhandenen unlöslichen Anteils (<2 Gew.-% der Einwaage) erhielt man klare, farblose Lösungen.

2) Eine 10 Gew.-%ige Mischung in wässriger 10% ammoniakalischer Lösung wird 4-6 Stunden bei 60°C behandelt. Anschließend wird der Ammoniak ausgetrieben und wenige 25 Minuten bei ca. 1000 bar mit dem Emulsiflex C5 (Hersteller: Avestin) homogenisiert.

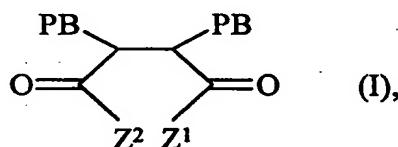
Binäre P(F8H2MA-co-MSA) Copolymerproben mit einem MSA-Gehalt >40 mol-% oder Acrylatpolymere (MSA>28 mol-%) konnten in wässriger Ammoniaklösung oder in Wasser/Ethanol-Gemischen gelöst werden. Je nach Polymermenge (1-10 Gew.-%) erhält 30 man klare bis opake, viskose Emulsionen. Auch trübe Proben zeigen über Tage und Wochen hinweg keine Tendenz zur Phasentrennung. Die Möglichkeit der Darstellung

solcher stabilen Dispersionen ohne Einsatz eines niedermolekularen Tensids ist überraschend.

## Patentansprüche

5

1. Zusammensetzung enthaltend mindestens ein fluorhaltiges Copolymeres mit mindestens einem Strukturelement der allgemeinen Formel I

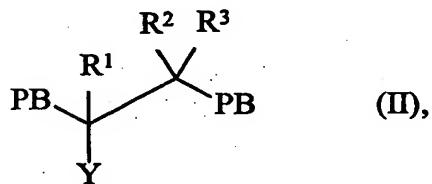


worin PB für ein Polymerrückgrat mit durchgehenden kovalenten C-C-Bindungen, mindestens  $Z^1$  oder mindestens  $Z^2$  für  $X-R^N$  steht, wobei X für O, S oder  $NR'$ ,  $R'$  für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen,  $R^N$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe oder einen Cycloalkylrest mit 5 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe, steht und der verbleibende Rest  $Z^1$  oder  $Z^2$  für  $X'-R''$  steht, wobei  $X'$  für O, S oder NH und  $R''$  für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für  $NR$  stehen oder worin beide Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für  $N-R^N$  stehen, oder enthaltend mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I, worin die Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander mit  $OM^+$  oder  $ON^+R_4$  stehen, wobei M für Li, Na oder K und R für H oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Rest der allgemeinen Formel  $-(CH_2-CHR'-O)_mL$ , worin m für eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20 und L für H,  $CH_2-CHR'-NR'_2$  oder  $CH_2-CHR'-N^+R'_3$  steht oder R für

5 einen Aminozucker steht, oder einer der Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  für  $O^-M^+$  oder  $O^-N^+R_4$  und der verbleibende Rest  $Z^1$  oder  $Z^2$  für  $X'-R''$  steht, wobei X für O oder NH und R'' für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für NR stehen, oder beide Strukturelemente,

10

und ein Strukturelement der allgemeinen Formel II



15 worin die Reste  $R^1$  bis  $R^3$  für H oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Y für R oder einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Cycloalkylrest oder Arylrest mit 6-24 C-Atomen, einen Rest der allgemeinen Formel  $C(O)OR$ , einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkarylrest mit 7 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkoxyalkarylrest steht, oder zwei oder mehr gleiche oder unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel II und wobei, wenn kein Strukturelement der allgemeinen Formel I einen Fluorsubstituenten aufweist, mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II einen Fluorsubstituenten aufweist, Wasser und mindestens einen wassermischbaren Alkohol.

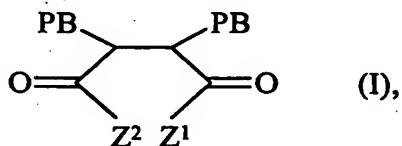
25

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei wassermischbare Alkohole enthält.

## 3. Fluorhaltiges Copolymeres, mindestens enthaltend

A) ein Strukturelement der allgemeinen Formel I

5



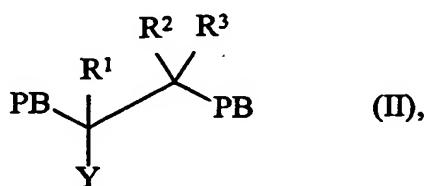
worin PB für ein Polymerrückgrat mit durchgehenden kovalenten C-C-Bindungen, mindestens  $Z^1$  oder mindestens  $Z^2$  für  $X-R^N$  steht, wobei X für O, S oder NR', R' für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen,  $R^N$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe oder einen Cycloalkylrest mit 5 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe, steht und der verbleibende Rest  $Z^1$  oder  $Z^2$  für  $X'-R''$  steht, wobei X' für O, S oder NH und R'' für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für NR stehen oder worin beide Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für  $N-R^N$  stehen, und

15

20

25

B) ein Strukturelement der allgemeinen Formel II



worin die Reste  $R^1$  bis  $R^3$  für H oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Y für R oder einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Cycloalkylrest oder Arylrest mit 6-24 C-Atomen, einen Rest der allgemeinen Formel  $C(O)OR$ , einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkarylrest mit 7 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkoxyalkarylrest steht, oder zwei oder mehr gleiche oder unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel II und wobei, wenn kein Strukturelement der allgemeinen Formel I einen Fluorsubstituenten aufweist, mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II einen Fluorsubstituenten aufweist.

10

15

20

25

30

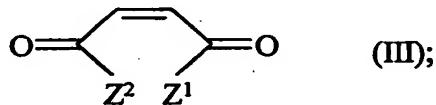
4. Fluorhaltiges Copolymeres nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthaltend mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I, worin die Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander mit  $O^+M^+$  oder  $O^+N^+R_4$  stehen, wobei M für Li, Na oder K und R für H oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Rest der allgemeinen Formel  $-(CH_2-CHR'-O)_mL$ , worin  $R'$  für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, m für eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20 und L für H,  $CH_2-CHR'-NR'_2$  oder  $CH_2-CHR'-N^+R'_3$  steht oder R für einen Aminozucker steht, oder einer der Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  für  $O^+M^+$  oder  $O^+N^+R_4$  und der verbleibende Rest  $Z^1$  oder  $Z^2$  für  $X'-R''$  steht, wobei  $X'$  für O oder NH und  $R''$  für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder  $Z^1$  und  $Z^2$  zusammen für NR stehen, aufweist.

5. Fluorhaltiges Copolymeres nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Rest  $Z^1$  oder ein Rest  $Z^2$  mindestens eine N,N-Dialkylaminofunktion oder eine protonierte oder quaternierte N,N-Dialkylaminofunktion aufweist..

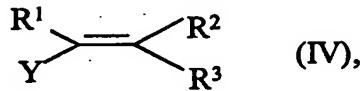
10. 6. Fluorhaltiges Copolymeres nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens 10 Mol-% Strukturelemente der allgemeinen Formel I aufweist.

15. 7. Fluorhaltiges Copolymeres nach einem der Ansprüche 3 bis 6, gekennzeichnet dadurch, dass es einen Fluorgehalt von mindestens 5 mol-% aufweist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Copolymeren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, bei dem mindestens ein Monomeres der allgemeinen Formel III



20. worin  $Z^1$  und  $Z^2$  die oben genannte Bedeutung aufweisen und ein Monomeres der allgemeinen Formel IV,



25. worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $Y$  die oben genannte Bedeutung aufweisen, copolymerisiert werden.

9. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2 oder eines Fluorcopolymeren nach einem der Ansprüche 3 bis 8 zur Behandlung von glatten Oberflächen, von Leder, Geweben oder Vliesen.

5 10. Verwendung nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, dass das Gewebe oder das Vlies mindestens eine Kunstfaser oder mindestens eine Naturfaser beides enthält.

10 11. Gewebe, Vlies oder Leder, das mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2 oder mit mindestens einem Fluor-Copolymeren nach einem der Ansprüche 3 bis 8 beschichtet ist.

### **Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft fluorhaltige Copolymere, Zusammensetzungen, die  
derartige Copolymere enthalten, Verfahren zur Herstellung derartiger Copolymerer sowie  
5 die Verwendung solcher Copolymeren und Zusammensetzungen zur  
Oberflächenbehandlung insbesondere zur Behandlung von Vliesen, Textilien oder Leder.